

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-163032

(P2003-163032A)

(43) 公開日 平成15年6月6日 (2003.6.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 4 H 0 0 6
// C 0 7 C 69/96		C 0 7 C 69/96	B 5 H 0 2 9
			Z

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-257063 (P2002-257063)

(22) 出願日 平成14年9月2日 (2002.9.2)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 1 - 0 5 6 4 3 8

(32) 優先日 平成13年9月13日 (2001.9.13)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市八達區▲しん▼洞
575番地

(72) 発明者 吳 浣 錫

大韓民国ソウル特別市冠岳区奉天11洞1638
-24番地

(72) 発明者 李 相 ▲げん▼

大韓民国京畿道軍浦市衿井洞850番地 無
窮花アパート126棟1301号

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素-炭素2重結合を有したカーボネートを含む有機電解液と、これを利用して製造される
高分子電解質及びリチウム2次電池

(57) 【要約】

【課題】 高温放置中又は充放電サイクル中に生じるガスによる電池の膨張現象が抑制でき、しかも電池の内部抵抗を減らせる炭素-炭素2重結合を有したカーボネートを含む有機電解液及びこれを利用して製造される高分子電解質並びにリチウム2次電池を提供する。

【解決手段】 炭素-炭素2重結合を有したカーボネートとして、ビニレンカーボネート及びその誘導体を使用する高分子電解質並びにリチウム2次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム塩と、
非水系有機溶媒と、
エチレン性不飽和化合物とを含み、
前記エチレン性不飽和化合物の沸点が50～170℃で
あり、その含量が前記有機溶媒の総重量に対して0.0
1～6重量%であることを特徴とする有機電解液。

【請求項2】 前記エチレン性不飽和化合物の含量が前
記有機溶媒の総重量に対して1.5～2.5重量%であ
ることを特徴とする請求項1に記載の有機電解液。

【請求項3】 前記エチレン性不飽和化合物がビニレン
カーボネート、ビニールスルホン、アクリロニトリル及
びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるいずれか一種
以上であることを特徴とする請求項1に記載の有機電解
液。

【請求項4】 前記非水系有機溶媒がエチレンカーボネ
ート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネ
ート、ジエチルカーボネート及びジメチルエチルカーボ
ネート群から選ばれる一種以上の混合非水系有機溶媒であ
ることを特徴とする請求項1に記載の有機電解液。

【請求項5】 リチウム塩と、
非水系有機溶媒と、
エチレン性不飽和化合物と、
フルオロベンゼンとを含み、
前記エチレン性不飽和化合物の沸点が50～170℃で
あり、その含量が前記有機溶媒の総重量に対して0.0
1～6重量%であり、前記フルオロベンゼンの含量が前
記有機溶媒の総重量に対して5～15重量%であること
を特徴とする有機電解液。

【請求項6】 前記エチレン性不飽和化合物の含量が有
機溶媒の総重量に対して1.5～2.5重量%であるこ
とを特徴とする請求項4に記載の有機電解液。

【請求項7】 前記エチレン性不飽和化合物がビニレン
カーボネート、ビニールスルホン、アクリロニトリル及
びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるいずれか一種
以上であることを特徴とする請求項4に記載の有機電解
液。

【請求項8】 前記非水系有機溶媒がエチレンカーボネ
ート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネ
ート、ジエチルカーボネート及びジメチルエチルカーボ
ネートよりなる群から選ばれる一種以上の混合非水系有機
溶媒であることを特徴とする請求項4に記載の有機電解
液。

【請求項9】 高分子マトリックスと、
リチウム塩と、
非水系有機溶媒と、
エチレン性不飽和化合物とを含み、
前記エチレン性不飽和化合物の沸点が50～170℃で
あり、その含量が前記有機溶媒の総重量に対して0.0
1～6重量%であることを特徴とする高分子電解質。

【請求項10】 前記エチレン性不飽和化合物の含量が
前記有機溶媒の総重量に対して1.5～2.5重量%で
あることを特徴とする請求項9に記載の高分子電解質。

【請求項11】 前記エチレン性不飽和化合物がビニレ
ンカーボネート、ビニールスルホン、アクリロニトリル
及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるいずれか一
種以上であることを特徴とする請求項9に記載の高分子
電解質。

【請求項12】 前記非水系有機溶媒がエチレンカーボ
ネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネ
ート、ジエチルカーボネート及びジメチルエチルカーボ
ネートよりなる群から選ばれる一種以上の混合非水系有機
溶媒であることを特徴とする請求項9に記載の高分子電
解質。

【請求項13】 高分子マトリックスと、
リチウム塩と、
非水系有機溶媒と、
エチレン性不飽和化合物と、
フルオロベンゼンとを含み、

前記エチレン性不飽和化合物の沸点が50～170℃で
あり、その含量が前記有機溶媒の総重量に対して0.0
1～6重量%であり、前記フルオロベンゼンの含量が前
記有機溶媒の総重量に対して5～15重量%であること
を特徴とする高分子電解質。

【請求項14】 前記エチレン性不飽和化合物の含量が
前記有機溶媒の総重量に対して1.5～2.5重量%で
あることを特徴とする請求項13に記載の高分子電解
質。

【請求項15】 前記エチレン性不飽和化合物がビニレ
ンカーボネート、ビニールスルホン、アクリロニトリル
及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるいずれか一
種以上であることを特徴とする請求項13に記載の高分子
電解質。

【請求項16】 前記非水系有機溶媒がエチレンカーボ
ネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネ
ート、ジエチルカーボネート及びジメチルエチルカーボ
ネートよりなる群から選ばれる一種以上の混合非水系有機
溶媒であることを特徴とする請求項13に記載の高分子
電解質。

【請求項17】 カソードと、
アノードと、
前記カソードとアノードとの間に介在されている高分子
電解質とを含み、

前記高分子電解質が、
高分子マトリックスと、
リチウム塩と、
非水系有機溶媒と、
エチレン性不飽和化合物とを含み、
前記エチレン性不飽和化合物の沸点が50～170℃で
あり、その含量が前記有機溶媒の総重量に対して0.0

1～6重量%であることを特徴とするリチウム電池。

【請求項18】 前記エチレン性不飽和化合物の含量が前記有機溶媒の総重量に対して1.5～2.5重量%であることを特徴とする請求項17に記載のリチウム電池。

【請求項19】 前記エチレン性不飽和化合物がビニレンカーボネート、ビニールスルホン、アクリロニトリル及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるいずれか一種以上であることを特徴とする請求項17に記載のリチウム電池。

【請求項20】 前記非水系有機溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びジメチルエチルカーボネートよりなる群から選ばれる一種以上の混合非水系有機溶媒であることを特徴とする請求項17に記載のリチウム電池。

【請求項21】 カソードと、アノードと、前記カソードとアノードとの間に介在されている高分子電解質とを含み、前記高分子電解質が、高分子マトリックスと、リチウム塩と、非水系有機溶媒と、エチレン性不飽和化合物と、フルオロベンゼンとを含み、前記エチレン性不飽和化合物の沸点が50～170℃であり、その含量が前記有機溶媒の総重量に対して0.01～6重量%であり、前記フルオロベンゼンの含量が前記有機溶媒の総重量に対して5～15重量%であることを特徴とするリチウム電池。

【請求項22】 前記エチレン性不飽和化合物の含量が前記有機溶媒の総重量に対して1.5～2.5重量%であることを特徴とする請求項21に記載のリチウム電池。

【請求項23】 前記エチレン性不飽和化合物がビニレンカーボネート、ビニールスルホン、アクリロニトリル及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるいずれか一種以上であることを特徴とする請求項22に記載のリチウム電池。

【請求項24】 前記非水系有機溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びジメチルエチルカーボネートよりなる群から選ばれる一種以上の混合非水系有機溶媒であることを特徴とする請求項23に記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機電解液と、これを利用して製造される高分子電解質及びリチウム2次

電池に係り、より詳細には、高温放置中又は充放電サイクル中に生じるガスによる電池の膨張（swelling）現象が抑制でき、しかも電池の内部抵抗が減少できる炭素-炭素2重結合を有したカーボネートを含有する有機電解液と、これを利用して製造される高分子電解質及びリチウム2次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

【0003】

- 10 【特許文献1】 米国特許第4,472,487号公報
【特許文献2】 米国特許第4,668,595号公報
【特許文献3】 米国特許第5,028,500号公報
【特許文献4】 米国特許第5,441,830号公報
【特許文献5】 米国特許第5,460,904号公報
【特許文献6】 米国特許第5,540,741号公報
【特許文献7】 米国特許第4,303,784号公報
【特許文献8】 米国特許第5,437,945号公報
【特許文献9】 米国特許第5,639,575号公報
【特許文献10】 米国特許第5,474,862号公報

20 報

【非特許文献1】 J. Appl. Electrochem. No. 5, p. 63-69 (1995)

一般に、非水系リチウム2次電池は、アノードと、一種以上の有機溶媒に溶解されたリチウム塩から製造されたリチウム電解質と、一般的に転移金属のカルコゲニド（chalcogenide）である電気化学的活物質のカソードとを含む。

- 30 【0004】このような電池においては、放電される間はアノードから出たリチウムイオンが電気エネルギーを放出すると同時に、リチウムイオンを吸収するカソードの電気化学的活物質に液体電解質を通じて移動する。一方、充電される間はイオンの流れが逆転し、リチウムイオンは電気化学的カソード活物質から出て電解質を通じてリチウムアノード内に戻りメッキされる。

- 【0005】非水系リチウム2次電池は米国特許第4,472,487号公報、第4,668,595号公報、第5,028,500号公報、第5,441,830号公報、第5,460,904号公報及び第5,540,741号公報に開示されている。

- 40 【0006】デンドライト及びスポンジリチウム成長の問題を解決するために、リチウム金属アノードをリチウムイオンが挿入されて Li_xC が形成されるコークス又は黒鉛などのカーボンアノードに取り替えた。このような電池が作動する場合には、リチウム金属アノードを有した電池のように、リチウムはカーボンアノードから出て電解質を通じてリチウムが吸収されるカソードに移動する。再充電される間にはリチウムはアノードに戻りカーボン内に再び挿入される。電池内にリチウム金属が存在しないため、苛酷な条件下でさえアノードが溶解されることはない。また、リチウムがメッキされるのでは

なく、挿入によりアノード内に再統合されるために、デンドライト及びスポンジリチウム成長は起きない。

【0007】この種のリチウム2次電池用電解質は、液体電解質、ゲル状高分子電解質及び固体高分子電解質の3種類に大別されて研究されてきた。

【0008】最近、ポリエチレン酸化物系重合体及びリチウム塩を複合化した高分子電解質が注目を引いている。

【0009】米国特許第4,303,784号公報にはイオン伝導性を示すポリエチレンオキシドとリチウム塩との複合物及びこれを利用した電池が開示されている。この種のポリエチレン酸化物系重合体はリチウム塩及び錯体を形成し、重合体鎖の熱運動によってイオン伝導が発現できると知られている。従って、セパレータの空隙のように電解液を通過させる空隙は2次電池に基本的に必要な構成ではなくなった。しかし、イオン伝導度の点からは満足できるものではない。

【0010】最近、ポリアクリロニトリル又はポリフルオロビニリデンなどの熱可塑性高分子に溶媒及び有機電解液を加えたゲル状ポリマー電解質によりイオン伝導度が向上されたということが報告されている(J. Appl. Electrochem. No. 5, p. 63-69 (1995))。また、米国特許第4,792,504号公報にはイオン伝導度が良好な高分子電解質としてポリエチレンオキシドの橋架けネットワーク内にリチウム塩及び非プロトン性溶媒よりなる電解液が含まれた高分子電解質が開示されている。

【0011】このような高分子電解質の場合には、非水系有機溶媒及びリチウム塩よりなる有機電解液をリチウムイオン電池でのように使用しているために、有機電解液、カソード及びアノード間の適合性を考慮しなければならない。特に、結晶質カーボンアノードを使用する場合には、アノードの表面において有機電解液と副反応が起こり、非可逆容量が生じてしまう。これは、黒鉛の平面間にインターカレーションされた有機溶媒が電気化学的に還元されて生じるものである。

【0012】また、有機溶媒、例えばプロピレンカーボネートはアノードと反応して分解されつつ2酸化炭素ガスを生じて電池の外装容器のかさを大きくするという問題点がある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明が解決しようとする第1目的は、リチウム2次電池のかさが増す膨張現象を防止し、しかも、リチウム2次電池の内部抵抗を減少させることができる有機電解液を提供することである。

【0014】また、本発明が解決しようとする第2目的は、前述のような効果を有した有機電解液を利用してポリマーマトリックス内に有機電解液が含まれた高分子電解質、及び熱重合性高分子又はこれらのモノマーと有

機電解液の混合物とを重合させて製造されるゲル状高分子電解質を提供することである。

【0015】また、本発明が解決しようとする第3目的は、前述した高分子電解質及びゲル状高分子電解質を利用して製造されるリチウム2次電池を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】前記第1目的を達成するために、本発明は、従来のリチウム2次電池に汎用されていた非水系有機溶媒及びリチウム塩よりなる有機電解液において、前記非水系有機溶媒に炭素-炭素2重結合を有するカーボネートを非水系有機溶媒の総重量に対して0.01~6重量%さらに含めることを特徴とする。

【0017】一般的に使用される有機電解液は、リチウム塩を有機溶媒に溶解させたイオン伝導体であって、リチウムイオンの伝導性、電極に対する化学的及び電気化学的安定性に優れていなければならない。そして、使用可能な温度範囲が広くなければならず、製造コストが低くなければならない。この理由から、イオン伝導度及び誘電率が高く粘度が低い有機溶媒を使用することが好適である。

【0018】しかし、前記のような条件を満足できる単一の有機溶媒が存在しないために、一般的に、有機電解液内の有機溶媒の組成は、高誘電率溶媒と低粘度溶媒との2成分系(米国特許第5,437,945号公報、米国特許第5,639,575号公報)であるか、あるいは、これに加えて氷点が低い第3の有機溶媒をさらに含む3成分系(米国特許第5,474,862号公報、米国特許第5,639,575号公報)である。本発明は、このような2成分系有機溶媒及び3成分系有機溶媒に炭素-炭素2重結合を有するカーボネートをさらに含めたことを特徴とし、このように炭素-炭素2重結合を有するカーボネートをさらに含めることによりリチウムよりも1ボルト以上の高い電位で陰極から還元されて陰極の表面に被膜を形成することになる。すなわち、電池を製造してから最初充電時に炭素-炭素2重結合を有するカーボネートがリチウムイオンのインターカレーション前の陰極の表面に物理的な膜を形成することにより、他の一般的な非水系有機溶媒が陰極の表面で反応して起こる電池の膨張現象、内部抵抗の増加、及び放電容量の低下などの問題が解決できる。

【0019】このように炭素-炭素2重結合を有するカーボネートは、本発明で使用する非水系有機溶媒の総重量に対して0.01~6重量%、望ましくは、2重量%含まれる。炭素-炭素2重結合を有するカーボネートが0.01重量%未満の場合には、他の非水系溶媒が陰極の表面で反応することを抑制できる被膜が形成できない。一方、6重量%を超える場合には、融点が高いために電池の低温性能を落とす恐れがあり、相対的に他の非水系有機溶媒の含量を低下させて電池の実質的な性能を

落とすおそれがある。すなわち、本発明では、炭素-炭素2重結合を有するカーボネートを添加剤の水準で使用する。

【0020】また、このように炭素-炭素2重結合を有するカーボネートとしては、ビニレンカーボネート又はその誘導体が望ましい。

【0021】本発明に係る有機電解液の非水系有機溶媒において、炭素-炭素2重結合を有するカーボネート、望ましくは、ビニレンカーボネート又はその誘導体以外の非水系有機溶媒は、従来の混合非水系有機溶媒をい

ずれも含む。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルエチルカーボネートなどの線形カーボネートなどから選ばれる混合非水系有機溶媒である。

【0022】本発明に係る有機電解液はリチウムイオン電池、すなわち有機電解液を直接的に電解質として使用するリチウム2次電池に使用でき、望ましくは、ポリマーマトリックスに有機電解液が含まれた高分子電解質や熱重合性高分子又はそのモノマーと有機電解液の混合液とを熱重合させて製造されるゲル状高分子電解質に使用される。

【0023】従って、本発明が解決しようとする第2目的は、空隙が形成された高分子マトリックス及び前記空隙に含浸され、リチウム塩及び非水系有機溶媒よりなる有機電解液を含むリチウム2次電池用高分子電解質を前記第1目的を達成するために提供される有機電解液を使用して製造する。

【0024】また、本発明が解決しようとする第2目的の他の態様は、非水系有機溶媒及びリチウム塩よりなる有機電解液、及び熱重合性高分子又はそのモノマーを含むリチウム2次電池用ゲル状高分子電解質を、前記第1目的を達成するために提供される有機電解液として使用する。

【0025】本発明に係る有機電解液、高分子電解質、及びゲル状高分子電解質において、リチウム塩は、本発明が属する技術分野において汎用されるものであれば特別な制限はなく、その含量もまた通常の範囲内で使用する。本発明において使用可能なリチウム塩の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ などが挙げられる。

【0026】本発明の第3目的は、前述のような本発明の有機電解液、高分子電解質、又はゲル状高分子電解質を利用して製造されるリチウム2次電池を提供するものであって、このような目的は下記の3種類の態様によって達成される。

【0027】その第1態様は、リチウムイオンが吸放出

可能なカソードとアノードとの間に高分子電解質を挿入してラミネーションしたリチウム2次電池であって、前記高分子電解質が前記第1目的を達成するために提供される有機電解液が、空隙が形成されたポリマーマトリックスに含浸されている高分子電解質であることを特徴とするリチウム2次電池を提供することである。

【0028】その第2態様は、リチウムイオンが吸放出可能なカソードとアノードとの間にセパレータを挿入して巻き回した電極組立体に前記第1目的を達成するために提供される有機電解液及び熱重合高分子又はそのモノマーの混合液を付加して熱重合させて形成されたゲル状高分子電解質を含むリチウム2次電池を提供することである。

【0029】その第3態様は、リチウムイオンが吸放出可能なカソード及び／又はリチウムイオンが吸放出可能なアノードの表面に前記第1目的を達成するために提供される有機電解液及び熱重合高分子の混合液をコーティングして熱重合してゲル状高分子電解質を形成し、これらを巻き回して製造されるリチウム2次電池を提供することである。

【0030】前述の通り、本発明に係るリチウム2次電池においては、カソードと、アノード及び空隙が形成された高分子マトリックス及びセパレータは、本発明が属する技術分野において汎用される方法により製造されたものであれば、特別に制限はない。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例及び比較例を通じて詳細に説明する。しかし、このような実施例によって本発明が制限されるものではないということ言うまでもない。下記実施例及び比較例で使用された LiPF_6 は日本の橋本株式会社の精製されていない電池試薬レベルの製品であり、有機電解液の製造時に使用された溶媒はマルック(Merck)社の電池試薬レベルの製品であり、全ての実験はアルゴンガス(99.9999%以上)雰囲気下で行った。

【0032】<実施例1>電気式マントル内に固相のエチレンカーボネートが入れられた試薬容器を入れた後に、70~80℃に徐々に加熱して液化させた。次に、電解液を保管するプラスチック容器に1M LiPF_6 溶液が製造できる含量の LiPF_6 を入れた後、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、及びフルオロベンゼン(FB)を入れて激しく振って前記リチウム金属塩を溶解させた。

【0033】この時、エチレンカーボネート(EC)：メチルエチルカーボネート(EMC)：ジメチルカーボネート(DMC)：フルオロベンゼン(FB)の重量比は30：30：30：10に調整した。

【0034】次に、ビニレンカーボネート(VC)を製造される電解液の総重量に対して2重量%になるように付加して本発明に係る有機電解液を製造した。これを実

実施例1とする。そして実際に実験を行った実施例1によるサンプル数は4個である。

【0035】<実施例2>前述した実施例1において、EC:EMC:DMC:FBの重量比を30:35:25:10に調整したことを除いては、実施例1の方法と同様にして本発明に係る有機電解液を製造した。これを実施例2とする。そして実際に実験を行った実施例2によるサンプル数は4個である。

【0036】<実施例3>電気式マントル内に固相のECが入入れられた試薬容器を入れた後に、70~80℃に徐々に加熱して液化させた。

【0037】次に、電解液を保管するプラスチック容器に1M LiPF₆溶液が製造できる含量のLiPF₆を入れた後、EMC、DMC及びPCを入れて激しく振って前記リチウム金属塩を溶解させた。

【0038】この時、EC:EMC:DMC:PCの重量比は30:40:20:10に調整した。

【0039】次に、VCを製造される電解液の総重量に対して2重量%になるように付加して本発明に係る有機電解液を製造した。これを実施例3とする。そして実際に実験を行った実施例3によるサンプル数は3個である。

【0040】<実施例4>前述した実施例1において、EC:EMC:DMC:PCの重量比を30:50:10:10に調整したことを除いては、実施例3の方法と同様にして本発明に係る有機電解液を製造した。これを実施例4とする。そして実際に実験を行った実施例4によるサンプル数は5個である。

【0041】<比較例1-4>前述した実施例1ないし4と同様にして、VCを付加せずに製造された有機電解液を製造した。これらを比較例1ないし4とする。なお、比較例1のサンプル数は2個、比較例2および3のサンプル数は4個、比較例4のサンプル数は2個である。

【0042】<比較例5-9>前述した実施例1の有機電解液において、添加剤としてVCに代えてプロパンスルトン(propane sultone)2重量%添加したものを比較例5、プロパンスルトン1.0重量%を添加したものを比較例6、ピニレンスルホネート1重量%を添加したものを比較例7、フルオロメチルエーテル0.5重量%を添加したものを比較例8、及びフルオロメチルエーテルを1.0重量%添加したものを比較例9にした。

【0043】<実験例>前述した実施例1-4と比較例1-9の有機電解液を利用して下記のようなゲル状高分子電解質を含有するリチウム2次電池を製造し、各々に対して内部抵抗、高温放置(約85℃にて放置)時の膨張度合いなどを測定した。

【0044】シクロヘキサノン及びアセトンを混合した有機溶媒に結合剤としてビニリデンフルオリド/ヘ

キサフルオロプロピレン共重合体を付加し、ボールミルで混合して溶解した。この混合物にカソード活物質としてLiCO₃及び導電剤としてカーボンブラックを付加した後、これを混合してカソード活物質組成物を形成した。

【0045】前記カソード活物質組成物を320μmギャップのドクターブレード(doctor blade)を使用して、厚さが147μmで、幅が4.9cmとなるように、前処理されたアルミニウム箔上にコーティングし、これを乾燥させて、カソード電極板を製造した。アルミニウム箔の前処理は、シクロヘキサノン及びアセトンを混合した有機溶媒にビニリデンフルオリド/ヘキサフルオロプロピレン共重合体及びカーボンブラックを付加し、これを混合して製造した前処理組成物をアルミニウム箔にスプレーコーティング法によりコーティングして前処理した。

【0046】一方、アノード電極板は下記の過程に従い製造した。

【0047】N-メチルピロリドン及びアセトンを混合した有機溶媒に結合剤としてビニリデンフルオリド/ヘキサフルオロプロピレン共重合体を付加し、ボールミルで混合して溶解した。この混合物にアノード活物質としてメゾカーボンファイバ(MCF)を付加した後、これを混合してアノード活物質組成物を形成した。前記アノード活物質組成物を420μmギャップのドクターブレードを使用して厚さが178μmであり、幅が5.1cmであり、N-メチルピロリドン及びアセトンを混合した有機溶媒にビニリデンフルオリド/ヘキサフルオロプロピレン共重合体及びカーボンブラックを付加し、これを混合して製造した前処理組成物をスプレーコーティング法によりコーティングして前処理した銅薄膜上にコーティング及び乾燥してアノード電極板を製造した。

【0048】一方、実施例1-4及び比較例1-9の有機電解液にビニリデンフルオリド/ヘキサフルオロプロピレン共重合体及び無機充填剤としてシリカを付加し、これを加温してゲル状高分子電解質を製造した。

【0049】前記カソード電極板及びアノード電極板の間に前記ゲル状高分子電解質をコーティングした後、これをジェリロール方式により巻き取って電極組立て体を製造した。この電極組立て体をバウチ内に入れてリチウム2次電池を完成した。

【0050】このように完成された各々のリチウム2次電池に対して内部抵抗、膨張の度合い及び2C容量を測定し、その結果を下記表1、表2及び表3に示す。なお、表1および表2中において、温度は高温放置の際の設定温度を示し、内部抵抗は電池の内部抵抗を示し、OCVは電池の開放回路電圧(抵抗を接続せずに電池電圧を測定)を示す。

【0051】

【表1】

	温度 (℃)	高温放置前				高温放置後				変化量		
		内部抵抗 (mohm)	OCV (V)	厚さ (mm)	重さ (g)	内部抵抗 (mohm)	OCV (V)	厚さ (mm)	重さ (g)	内部抵抗 (mohm)	OCV (V)	膨張 (%)
比較	75.0	142.0	4.2	3.9	12.5	230.0	4.2	4.1	12.5	88.0	0.0	6.7
例1	57.0	92.0	4.2	3.8	12.4	151.0	4.2	4.1	12.4	59.0	0.0	6.8
平均	66.0	117.0	4.2	3.9	12.4	190.5	4.2	4.1	12.4	73.5	0.0	6.8
実施	55.0	92.0	4.2	3.7	12.5	125.0	4.2	4.1	12.5	33.0	0.0	8.3
例1	49.0	93.0	4.2	3.9	12.5	131.0	4.2	4.1	12.5	38.0	0.0	5.2
	61.0	122.0	4.2	3.9	12.4	175.0	4.2	4.1	12.4	53.0	0.0	5.2
	56.0	108.0	4.2	3.8	12.5	154.0	4.2	4.1	12.5	46.0	0.0	7.9
平均	55.3	103.8	4.2	3.8	12.5	146.3	4.2	4.1	12.5	42.5	0.0	6.6
比較	59.0	83.0	4.2	3.8	12.4	125.0	4.2	4.2	12.4	42.0	0.0	8.9
例2	58.0	82.0	4.2	3.9	12.5	124.0	4.2	4.4	12.5	42.0	0.0	14.3
	61.0	83.0	4.2	3.9	12.5	126.0	4.2	4.1	12.5	43.0	0.0	6.2
	58.0	78.0	4.2	3.9	12.5	116.0	4.2	4.2	12.5	38.0	0.0	8.8
平均	59.0	81.5	4.2	3.8	12.5	122.8	4.2	4.2	12.5	41.3	0.0	9.6
実施	51.0	83.0	4.2	3.8	12.3	114.0	4.2	4.0	12.3	31.0	0.0	6.9
例2	64.0	116.0	4.2	3.8	12.5	167.0	4.2	4.1	12.5	51.0	0.0	7.3
	54.0	86.0	4.2	3.8	12.6	115.0	4.2	4.1	12.5	29.0	0.0	8.4
	52.0	83.0	4.2	3.8	12.6	110.0	4.1	4.1	12.6	27.0	0.0	6.3
平均	55.3	92.0	4.2	3.8	12.5	126.5	4.2	4.1	12.5	34.5	0.0	7.2

【0052】

* * 【表2】

	温度 (℃)	高温放置前				高温放置後				変化量		
		内部抵抗 (mohm)	OCV (V)	厚さ (mm)	重さ (g)	内部抵抗 (mohm)	OCV (V)	厚さ (mm)	重さ (g)	内部抵抗 (mohm)	OCV (V)	膨張 (%)
比較	61.0	88.0	4.2	3.8	12.5	131.0	4.2	4.3	12.5	43.0	0.0	12.4
例3	58.0	90.0	4.2	3.8	12.4	141.0	4.2	4.2	12.4	51.0	0.0	8.9
	62.0	95.0	4.2	3.8	12.4	135.0	4.2	4.1	12.4	40.0	0.0	9.5
	59.0	87.0	4.2	3.8	12.4	133.0	4.2	4.2	12.4	46.0	0.0	11.4
平均	60.0	90.0	4.2	3.8	12.4	135.0	4.2	4.2	12.4	45.0	0.0	10.6
実施	62.0	83.0	4.2	3.8	12.5	109.0	4.2	4.1	12.5	26.0	0.0	6.6
例3	53.0	84.0	4.2	3.8	12.5	115.0	4.2	4.1	12.5	31.0	0.0	7.9
	53.0	87.0	4.2	3.9	12.6	118.0	4.2	4.1	12.6	31.0	0.0	5.1
平均	52.7	84.7	4.2	3.8	12.5	114.0	4.2	4.1	12.5	29.3	0.0	6.5
比較	70.0	133.0	4.2	3.8	12.5	232.0	4.2	4.5	12.5	99.0	0.0	19.8
例4	67.0	113.0	4.2	3.8	12.5	192.0	4.2	4.9	12.5	79.0	0.0	30.9
	68.5	123.0	4.2	3.8	12.5	212.0	4.2	4.7	12.5	89.0	0.0	25.3
	52.0	78.0	4.2	3.8	12.5	115.0	4.2	4.0	12.5	37.0	0.0	6.7
例4	56.0	80.0	4.2	3.8	12.6	117.0	4.2	4.0	12.6	37.0	0.0	5.0
	51.0	78.0	4.2	3.8	12.6	112.0	4.2	4.0	12.6	34.0	0.1	6.1
	53.0	81.0	4.2	3.8	12.6	116.0	4.2	4.1	12.6	35.0	0.0	8.0
	52.0	82.0	4.2	3.8	12.5	117.0	4.2	4.0	12.5	35.0	0.0	7.4
平均	52.8	79.8	4.2	3.8	12.6	116.4	4.2	4.0	12.6	35.6	0.0	6.8

【0053】

50 【表3】

	添加剤の種類及び含量	化成時の厚さ(mm)	内部抵抗(mohm)	2C 効率(%)
実施例 1	ビニレンカーボネート 2.0 重量%	4	120	80
比較例 5	プロパンスルトン 2.0重量%	6	250	57
比較例 6	プロパンスルトン 1.0重量%	6	195	66
比較例 7	ビニレンスルホネート 1.0重量%	6	173	75
比較例 8	フルオロメチルエーテル 1.0 重量%	6	450	55
比較例 9	フルオロメチルエーテル 2.0 重量%	6	330	61

【0054】前記表1ないし3から分かるように、同じ有機電解液にビニレンカーボネートを添加した場合、及び添加剤の種類を変えて添加した場合のそれぞれの結果から、本発明に係るリチウム2次電池の内部抵抗が減少し、膨張の度合いも低いことがわかる。

*

＊【0055】

【発明の効果】以上述べたように、本発明に係る有機電解液を利用して高分子電解質及びこれを採用したリチウム2次電池を製造した場合には内部抵抗が減少し、しかも高温放置時に膨張の度合いが低いという長所がある。

フロントページの続き

(72)発明者 金 ▲こう▼ 燮

大韓民国忠清南道天安市新芳洞905番地
現代アパート 304棟1502号

(72)発明者 崔 相 勲

大韓民国大田広域市儒城区田民洞464-1
番地 エキスポアパート107棟606号

Fターム(参考) 4H006 AA03 AB99

5H029 AJ05 AJ06 AJ07 AJ12 AK03

AL06 AM02 AM03 AM05 AM07

AM16 CJ08 HJ01 HJ14